

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 March 2001 (20.03.01)	
International application No. PCT/EP00/06736	Applicant's or agent's file reference H 4043 PCT
International filing date (day/month/year) 14 July 2000 (14.07.00)	Priority date (day/month/year) 23 July 1999 (23.07.99)
Applicant RÖDER, Jürgen et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

06 February 2001 (06.02.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Claudio Borton Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L1/32 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 083 698 A (STEINMANN HENRY W ET AL) 11 April 1978 (1978-04-11) claims 1,4,13,14	1,3,5,9, 10
A	US 3 865 606 A (LINDSTADT HANS-JURGEN ET AL) 11 February 1975 (1975-02-11) claims 1,3,12,13	1,6,7, 11,13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2000

Date of mailing of the international search report

07/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06736

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4083698	A	11-04-1978	DE	2653026 A	24-05-1978
			US	4002435 A	11-01-1977
US 3865606	A	11-02-1975	DE	2201127 A	19-07-1973
			BE	793817 A	10-07-1973
			CA	998909 A	26-10-1976
			CH	545331 A	31-01-1974
			FI	55450 B	30-04-1979
			FR	2167879 A	24-08-1973
			GB	1383471 A	12-02-1974
			IT	972523 B	31-05-1974
			JP	48080606 A	29-10-1973
			NL	7300300 A	13-07-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06736

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10L1/32 B01F17/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10L B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 083 698 A (STEINMANN HENRY W ET AL) 11. April 1978 (1978-04-11) Ansprüche 1,4,13,14	1,3,5,9, 10
A	US 3 865 606 A (LINDSTADT HANS-JURGEN ET AL) 11. Februar 1975 (1975-02-11) Ansprüche 1,3,12,13	1,6,7, 11,13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Herdt, O

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06736

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4083698 A	11-04-1978	DE 2653026 A	24-05-1978
		US 4002435 A	11-01-1977
US 3865606 A	11-02-1975	DE 2201127 A	19-07-1973
		BE 793817 A	10-07-1973
		CA 998909 A	26-10-1976
		CH 545331 A	31-01-1974
		FI 55450 B	30-04-1979
		FR 2167879 A	24-08-1973
		GB 1383471 A	12-02-1974
		IT 972523 B	31-05-1974
		JP 48080606 A	29-10-1973
		NL 7300300 A	13-07-1973

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/07541 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 1/32,
B01F 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06736

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juli 2000 (14.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 34 689,5 23. Juli 1999 (23.07.1999) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];
Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖDER, Jürgen[DE/DE]; Einsteinstrasse 6, D-40589 Düsseldorf (DE).
BONGARDT, Frank [DE/DE]; Hinsbecker Weg 9,
D-40670 Meerbusch (DE). CARL, Lothar [DE/DE];
Hornackerstrasse 3, D-53840 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/07541 A1

(54) Title: AQUEOUS FUEL MIXTURE

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGES KRAFTSTOFFGEMISCH

(57) Abstract: The aim of the invention is to substantially reduce the emission of NO_x and soot when diesel oils are burnt. To this end, an emulsifier system is used that contains branched, saturated or unsaturated fatty alcohols with 12 to 24 C atoms and ethoxylated fatty alcohols with 8 to 24 C atoms and 1 to 10 mole ethylene oxide per mole fatty alcohol.

(57) Zusammenfassung: Durch Einsatz von Emulgatorsystemen, enthaltend verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen und ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, in wässrigen Dieselölen wird bei der Verbrennung die Emission an NO_x und Russ deutlich verringert.



,

,

,

,

Wäßriges Kraftstoffgemisch

Verbrennungskraftmaschinen, die mit brennbaren Kohlenwasserstoffen betrieben werden, verursachen systembedingt Emissionen, in Form von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und -dioxid und Ruß. In den letzten Jahren haben sich daher die Anforderungen an die Emissionswerte von Verbrennungskraftmaschinen kontinuierlich verschärft. Dies gilt nicht nur für Motoren in Fahrzeugen aller Art, sondern auch für stationär betriebene Aggregate, beispielsweise Dieselmotoren, die als Stromerzeuger bzw. als Blockkraftwerk eingesetzt werden. In der Bundesrepublik Deutschland ist die Technische Anleitung Luft (TA Luft) maßgeblich, die für stationäre Dieselaggregate NO_x -Grenzwerte von maximal 2.000 mg/m^3 und Rußgrenzwerte von maximal 130 mg/m^3 vorschreibt. In Zukunft werden diese Werte weiter verschärft, geplant sind NO_x -Grenzwerte von 1.000 mg/m^3 und Rußgrenzwerte von 50 mg/m^3 .

Es ist daher ein erheblicher Bedarf der betroffenen Industrie an emissionssenkenden Maßnahmen gegeben. Es ist bereits lange bekannt, daß der Zusatz von Wasser zum Treibstoff bei dessen Verbrennung eine merkliche Reduktion von NO_x , Ruß und CO ermöglicht. Allerdings ist Wasser nur zu geringen Anteilen in Kohlenwasserstoffen löslich. In Dieselöl z.B. lösen sich nur etwa 5 Gew.-% Wasser. Bei höheren Anteilen kommt es zu einer Phasenseparierung. Daher ist es notwendig, wenn höhere Anteile an Wasser mit Kohlenwasserstoffen formuliert werden sollen, geeignete Emulgatorsysteme einzusetzen. Aus der OS 28 54 540 sind wässrige Kraftstoffe bekannt, die einen Emulgatorkombination aus Alkoholen und Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid oder Propylenoxid an C_{9-21} Carbonsäureamide enthalten. Die Emulgatoren sind in Mengen von 0,5 bis 26 Gew.-% enthalten. Als Alkohole werden solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome offenbart. Die DE 37 09 195 A1 beschreibt lagerstabile wässrige Kraftstoffzusammensetzungen, die neben Kohlenwasserstoffen eine Kombination aus 1,0 bis 3,5 Gew.-% eines Emulgators und 0,5 bis 10 Gew.-% C_{1-8} Alkohole enthalten. Die WO 85/04183 schlägt wässrige Treibstoffe vor, die als Emulgatoren 0,5 bis 3,0 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole mit 12 bis 14 C-Atomen enthalten, wobei in dem Dokument keine konkreten Angaben über den Grad der Ethoxylierung gemacht werden.

Die vorgeschlagenen wäßrigen Treibstoffe können aber zum einen die erhöhten Anforderungen an die Emissionsgrenzwerte nicht erfüllen, zum anderen kann die Anwesenheit von Emulgatoren zu Störungen der Motoren führen, z.B. zur Bildung von Ablagerungen an den Einspritzdüsen oder Ventilen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche wäßrigen Treibstoffsysteme bereitzustellen, welche die obigen Nachteile nicht aufweisen. Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch die Auswahl bestimmter Emulgatorensysteme gelöst werden kann.

Eine erste Ausführungsform betrifft ein Kraftstoffgemisch für Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend Kraftstoffe, Wasser und Emulgatoren, sowie gegebenenfalls weitere Additive, wobei als Emulgatoren eine Mischung aus (A) verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen und (B) ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol enthalten ist. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß diese Kombination von Emulgatoren eine gute und sehr schnelle Emulgierbarkeit von Treibstoffen und Wasser ermöglicht, wobei die Einsatzmengen an Emulgator deutlich unterhalb der bekannten Mengen liegen kann. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Kraftstoffgemische 60 bis 95 Gew.-% des Kraftstoffs, 5 bis 35 Gew.-% Wasser, 0,01 bis 5 Gew.-% Emulgatoren (A) und (B) und 0 bis 2,5 Gew.-% weitere Additive. Besonders bevorzugt sind dabei Kraftstoffgemische, die 65 bis 90 Gew.-% eines Kraftstoffs, 25 bis 35 Gew.-% Wasser, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Emulgatoren (A) und (B) und 0,01 bis 0,5 Gew.-% weitere Additive enthalten.

Unter Kraftstoffe werden im Rahmen dieser Anmeldung alle energieliefernden Betriebsstoffe, deren freie Verbrennungsenergie in mechanische Arbeit umgesetzt wird, verstanden. Dazu zählen alle Arten von bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssiger Motor- und Flugkraftstoffe. Motorkraftstoffe, z.B. für PKW- oder LKW-Motoren, enthalten in der Regel Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzin- oder höhersiedende Erdöl-Fractionen. Dieseltreibstoffe werden aus Gasöl durch Cracken oder aus Teeren, die bei der Schwelung von Braun- oder Steinkohle gewonnen werden, erhalten. Übliche Produkte haben eine Dichte zwischen 0,83 und 0,88 g/cm³, einen Siedepunkt zwischen 170 und 360 °C und Flammpunkte zwischen 70 und 100 °C. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre sind Diesel- und Heizöle bevorzugte Treibstoffe. Bei den erfindungsgemäßen Kraftstoff/Wasser-Mischungen beträgt der

Wassergehalt, bezogen auf die Mischung, mindestens 5 Gew.-% und höchstens 35 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind solche wäßrigen Mischungen, die etwa 70 Gew.-% Kraftstoff und etwa 30 Gew.-% Wasser enthalten. Zu diesen Mischungen wird dann das unten beschriebene Emulgatorsystem in den angegebenen Mengen zugesetzt.

Bei den Emulgatorenkomponenten (A) und (B) handelt es sich jeweils um bekannte Stoffklassen. Unter Fettalkoholen der Komponente (A) sind Alkohole der Formel (I) zu verstehen,



in der R^1 für einen verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Isotridecyl-, Isohexadecyl-, Isostearyl- oder 2-Hexyl-1-Decanalkohol und 2-Octyldecanol, sowie deren technische Mischungen. Verzweigte Fettalkohole des hier angesprochenen Typs können z.B. nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Oxo- oder Guerbet-Synthese erhalten werden. Die Produkte der Guerbet-Synthesen, die zu einheitlich in α -Stellung verzweigten Alkohole führen, sind bevorzugte Alkohole im Sinne der vorliegenden Erfindung. Besonders bevorzugt sind solche Kraftstoffe, die als Komponente (A) verzweigte, gesättigte Fettalkohole mit 14 bis 24 C-Atomen enthalten.

Bei den Verbindungen der Komponente (B) handelt es sich ebenfalls um bekannte Verbindungen, die durch Umsetzung von Fettalkoholen der C-Kettenlänge 12 bis 18 mit Ethylenoxid unter Druck und in Gegenwart saurer oder alkalischer Katalysatoren erhalten werden. Zu Einzelheiten des Verfahrens sei auf "Surfactants in Consumer Products", Editor J. Falbe, Springer-Verlag, 1987, Seiten 87 bis 93 und die dort zitierte Literatur verwiesen. Geeignete Fettalkoholethoxylate enthalten pro Mol Fettalkohol 1 bis 10 Mol Ethylenoxideinheiten. Vorzugsweise dienen Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol als Ausgangsprodukte für die Ethoxylierung. Beispiele für geeignete Fettalkohole sind Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol. Geeignete ungesättigte Fettalkohole sind beispielsweise Oleylalkohol oder 10-Undecen-1-ol. Die Fettalkoholethoxylate können in den erfindungsgemäßen Treibstoffen auch als Mischungen der verschiedenen Ethoxylate vorliegen.

Es ist weiterhin bevorzugt, die Komponente (A) und (B) in Mengenverhältnissen von 1 : 1 bis 1 : 4 einzusetzen. Die Einsatzmenge der Emulgatorkomponenten (A) und (B) beträgt in Summe vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen jeweils auf die Menge Kraftstoff und Wasser.

Neben den oben beschriebenen Emulgatoren (A) und (B) können auch andere, dem Fachmann geeignete nichtionische Emulgatoren, in untergeordneten Mengen (d.h. etwa 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Menge an (A) und (B)) enthalten sein. In der Regel wird man aber auf zusätzliche Emulgatoren verzichten und solche Kraftstoffe verwenden, die nur die Emulgatoren (A) und (B) enthalten.

Neben den Emulgatoren (A) und (B) können die Kraftstoffe noch weitere Additive enthalten, vorzugsweise Korrosionsinhibitoren, z.B. quarternierte Ammoniumverbindungen oder Carbonsäureamide und deren Derivat. Besonders bevorzugt ist die Mitverwendung von ethoxylierten Carbonsäureamiden als Korrosionsinhibitoren. Solche Amide folgen der allgemeinen Formel (II)



in der R^2 für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, ggf. zyklischen Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, X für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest oder einen Rest $-(C_2H_2-O)_n-H$ steht, und R^3 einen Rest $-(C_2H_2-O)_n-H$ oder einen Rest $N-Y-(C_2H_2-O)_m-H$ bedeutet, wobei Y für einen zweiwertigen Alkylenrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten. Die Produkte der Formel (II) können durch Amidierung von Fettsäuren bzw. Fettsäuremischungen und anschließender Ethoxylierung erhalten werden. Geeignete Fettsäuren sind Octan-, Decan-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Behen-, Arachin-, Öl-, Eruca-, Rizinolsäure oder deren Gemische, wie sie z.B. im Kokosfett, Palmöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Sojaöl, Rizinusöl, Walöl, Fischöl oder Talgfett vorkommen. Dabei sind solche Amide bevorzugt, die 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten und mit 0,5 bis 5 Mol Ethylenoxid, vorzugsweise 1 bis 3 Mol Ethylenoxid pro Mol Carbonsäureamid, umgesetzt wurden. Besonders bevorzugt ist die Mitverwendung eines

Tallölfettsäuremonoethanolamids mit 1,5 Mol Ethylenoxid pro Mol Amid. Bei der Herstellung dieser Verbindungen entstehen neben den gewünschten Umsetzungsprodukten auch Nebenprodukte, beziehungsweise es verbleiben Edukte im Produkt, insbesondere Ethanolamin, Triethanolamin oder Tallölfettsäure. Derartige technische Mischungen sind auch Teil der Erfindungsoffenbarung.

Das erfindungsgemäße Emulgatorsystem wird den Kraftstoffen in Mengen von 0,01 bis maximal 5 Gew.-% zugesetzt. Dazu kann vorzugsweise ein wasserfreies Additivpaket verwendet werden, enthaltend die Komponenten (A), (B) und optional weitere Hilfsstoffe.

Ein weiterer Gegenstand betrifft daher derartige wasserfreie Additivkonzentrate für wäßrige Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol und ethoxylierte Carbonsäureamide. Dabei enthalten diese Konzentrate die Emulgatorkomponente (A) in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, die Emulgatorkomponente (B) in Mengen von 30 bis 60 Gew.-% und die ethoxylierten Carbonsäureamide in Mengen von 15 bis 30 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Kraftstoffen wobei man den wäßrigen Kraftstoffen ein Additivkonzentrat nach der obigen Beschreibung dem Kraftstoff/Wasser-Gemisch in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% zusetzt, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%.

Beispiele

Es wurde ein Additiv-Konzentrat hergestellt, enthaltend 20 Gew.-% 2-Hexyl-1-Decanol, 54 Gew.-% Oley/Cetyl-Alkohol x 2 EO und 26 Gew.-% Tallölfettsäuremonoethanolamid x 1,5 EO, und dieses dann zu einer Mischung aus 70 Gew.-% Dieselöl und 30 Gew.-% Wasser zugegeben. Die Einsatzmenge des Additivkonzentrats lag bei 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser und Dieselöl. Nach kurzem Umrühren bildete sich eine stabile Emulsion, die problemlos in einem Dieselaggregat verbrannt werden konnte.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoff/Wasser-Mischungen eignen sich als Treibstoffe für Verbrennungsmotoren aller Art, vorzugsweise jedoch für Dieselmotoren, insbesondere stationär betriebene Dieselmotoren, wie sie für Blockkraftwerke eingesetzt werden. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Treibstoffe ist es möglich, die Emission an Ruß und NO_x unterhalb der heutigen sowie zukünftigen Grenzwerte der TA-Luft zu verringern, ohne daß es zu Beeinträchtigungen des Verbrennungsvorganges oder des Motors kommt. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffmischungen sind weiterhin lagerstabil, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und können einfach durch mechanisches Vermischen des Emulgatorsystems mit dem wäßrigen Treibstoff erhalten werden.

Patentansprüche

1. Kraftstoffgemisch für Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend brennbare Kohlenwasserstoffe, Wasser und Emulgatoren, sowie gegebenenfalls weitere Additive, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren eine Mischung aus
 - (A) verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen und
 - (B) ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkoholenthalten ist.
2. Kraftstoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren (A) und (B) in Summe in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% enthalten sind.
3. Kraftstoffgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten
 - a) 60 bis 95 Gew.-% Kraftstoff
 - b) 5 bis 35 Gew.-% Wasser
 - c) 0,01 bis 5 Gew.-% Emulgatoren
 - d) 0 bis 2,5 Gew.-% weitere Additive
4. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten
 - a) 65 bis 90 Gew.-% Kraftstoff
 - b) 25 bis 35 Gew.-% Wasser
 - c) 0,01 bis 0,5 Gew.-% Emulgatoren
 - d) 0,01 bis 0,5 Gew.-% weitere Additive
5. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Kraftstoff Dieselöl enthalten ist.

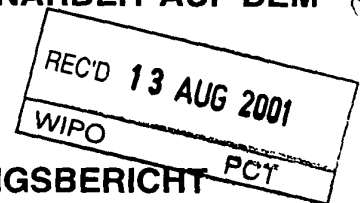
6. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Additive Korrosionsinhibitoren enthalten sind.
7. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Korrosionsinhibitoren ethoxylierte Carbonsäureamide enthalten sind.
8. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren (A) und (B) im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 4 enthalten sind.
9. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren (A) ausgewählt sind aus der Gruppe der verzweigten, gesättigten Fettalkohole mit 14 bis 24 C-Atomen.
10. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren (B) ausgewählt sind aus der Gruppe der ethoxylierten Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol.
11. Wasserfreies Additivkonzentrat für wäßrige Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol und ethoxylierte Carbonsäureamide.
12. Wasserfreies Additivkonzentrat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 30 Gew.-% verzweigte Fettalkohole, 30 bis 60 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole und 15 bis 30 Gew.-% ethoxylierte Carbonsäureamide enthält.
13. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Kraftstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den wäßrigen Kraftstoffen ein Additivkonzentrat nach den Ansprüchen 11 oder 12 in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% zusetzt.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4043 PCT-BB	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06736	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 23/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C10L1/32		
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 06/02/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Glod, G Tel. Nr. +49 89 2399 7373 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-6 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

D1: DE-A-3709195 (zitiert S. 1 der Anmeldung)

D2: US-A-4 083 698

D1, das als nächstliegender Stand der Technik betrachtet wird, offenbart Gemische, die nichtionische Emulgatoren und Lösungsvermittler wie z.B. C₁₀₋₁₈ ungesättigte Alkohole enthalten. Als nichtionische Emulgatoren sind Carbonsäureamide beschrieben.

D1 unterscheidet sich vom Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 11 und 13 der vorliegenden Anmeldung dadurch, daß ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol nicht beschrieben sind.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-13 ist somit neu.

Das zu lösende Aufgabe bestand darin wäßrige Kraftstoffgemische bereitzustellen, die die erhöhten Anforderungen an Emissionsgrenzwerte erfüllen und ohne Ablagerungen an den Einspritzdüsen verbrannt werden können.

Das Problem wird durch ein Kraftstoffgemisch gemäß Anspruch 1, das als Emulgatoren eine Mischung aus verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12-24C-Atomen und ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol enthält.

Die im Recherchenbericht und in der Anmeldung zitierten Dokumente geben keinen Hinweis, daß die hier offenbarte Emulgatorenmischung die gestellte Aufgabe lösen könnte. Obwohl ethoxylierte Fettalkohole z.B. in D2 erwähnt sind, wird weder in D1 noch in D2 nahegelegt diese ethoxylierte Fettalkohole mit Fettalkoholen zu kombinieren um bessere Kraftstoffgemische zu erhalten.

Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 und der abhängigen Ansprüche 2-10 ist somit erfinderisch.

Das Konzentrat gemäß Ansprüchen 11 und 12, das den brennbaren Kohlenwasserstoffen zugeführt wird um die gewünschten Kraftstoffgemische zu erhalten ist somit ebenfalls erfinderisch.

Das Verfahren zur Herstellung der Kraftstoffgemische ist demzufolge auch erfinderisch.

Das Kraftstoffgemisch kann in Verbrennungsmotoren eingesetzt werden; die gewerbliche Anwendbarkeit ist gegeben.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Gemäß der Beschreibung (S. 3, 3. Abschnitt) ist R¹ ein verzweigter Kohlenstoffrest. Aus Anspruch 1 geht dies jedoch nicht hervor, da der Fettalkohol verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann. 'Verzweigt' ist also gemäß Anspruch 1 nur eine Möglichkeit. Dies führt zu Unklarheiten (Artikel 6 PCT).

Der den Ansprüchen 11 und 12 benutzte Ausdruck 'wasserfreies Additivkonzentrat' ist vage und unklar und läßt den Leser über die Bedeutung des betreffenden technischen Merkmals im Ungewissen. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieser Ansprüche nicht klar ist (Artikel 6 PCT). Für die Prüfung wurde der Begriff als Konzentrat interpretiert.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

Applicant's or agent's file reference H 4043 PCT- BB	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06736	International filing date (<i>day/month/year</i>) 14 July 2000 (14.07.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 23 July 1999 (23.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10L 1/32		
Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 06 February 2001 (06.02.01)	Date of completion of this report 09 August 2001 (09.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06736

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-6, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-13, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/06736

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

D1: DE-A-37 09 195 (cited on page 1 of the application)
D2: US-A-4 083 698.

D1, which is considered the closest prior art, discloses mixtures of non-ionic emulsifiers and solubilisers such as C₁₀₋₁₈ unsaturated alcohols. Carboxylic acid amides are described as non-ionic emulsifiers.

D1 differs from the subject matter of independent Claims 1, 11 and 13 of the present application in that it does not describe ethoxylated fatty alcohols with 8-24 C atoms and 1-10 moles ethylene oxide per mole of fatty alcohol.

The subject matter of Claims 1-13 is therefore novel.

The problem consisted in providing aqueous fuel mixtures that meet the raised requirements with respect to limit emission values and can be burned without forming deposits on the injection nozzles.

This problem is solved by a fuel mixture as per Claim 1 containing as emulsifiers a mixture of branched-chain,

saturated or unsaturated fatty alcohols with 12-24 C atoms and ethoxylated fatty alcohols with 8-24 C atoms and 1-10 moles ethylene oxide per mole fatty alcohol.

The documents cited in the search report and in the application do not contain any indication that the emulsifier mixture disclosed herein could solve the problem of interest. Although D2, for example, mentions ethoxylated fatty alcohols, neither D1 nor D2 suggests combining these ethoxylated fatty alcohols with fatty alcohols in order to obtain improved fuel mixtures.

The subject matter of independent Claim 1 and dependent Claims 2-10 is therefore inventive.

The concentrate as per Claims 11 and 12, which is supplied to the combustible hydrocarbons in order to produce the desired fuel mixtures, is likewise inventive.

The method for producing the fuel mixtures is therefore also inventive.

The fuel mixture can be used in internal combustion engines; its industrial applicability is established.



VIII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

According to the description (page 3, paragraph 3), R¹ is a branched carbon group. However, this is not indicated in Claim 1 because the fatty alcohol can be branched, saturated or unsaturated. According to Claim 1, "branched" is therefore only one possibility. This leads to a lack of clarity (PCT Article 6).

The expression "water-free additive concentrate" used in Claims 11 and 12 is vague and unclear and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical feature in question. As a result, the definition of the subject matter of these claims is not clear (PCT Article 6). For examination purposes, this expression was interpreted to mean a concentrate.

